

DIALOG(R)File 347:JAPIO
(c) 2000 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

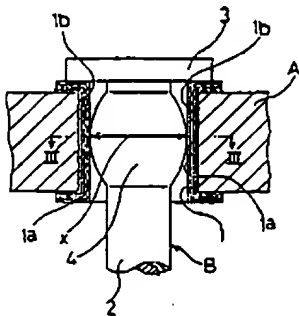
02176966 **Image available**
NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

PUB. NO.: 62-093866 A]
PUBLISHED: April 30, 1987 (19870430)
INVENTOR(s): NAKATANI NORIO
APPLICANT(s): SANYO ELECTRIC CO LTD [000188] (A Japanese Company or
 Corporation), JP (Japan)
APPL. NO.: 60-231673 [JP 85231673]
FILED: October 17, 1985 (19851017)
INTL CLASS: [4] H01M-004/66
JAPIO CLASS: 42.9 (ELECTRONICS -- Other)
JOURNAL: Section: E, Section No. 544, Vol. 11, No. 294, Pg. 93,
 September 22, 1987 (19870922)

ABSTRACT

PURPOSE: To secure such a lithium secondary battery that improves in negative electrode life and is excellent in charging and discharging characteristics, by using indium or an indium alloy, which is easily alloyed with lithium as a negative electrode active material and excellent in durability, for a negative electrode substrate material.

CONSTITUTION: In case of a nonaqueous electrolyte secondary battery in which a transition metallic oxide, a transition metallic chalcogen compound, and an intercalation compound of graphite or the like are set down to a positive electrode active material, while lithium is to a negative electrode active material, and uses a nonaqueous solution, having lithic salt dissolved, as an electrolyte. As a negative electrode substrate material, indium or an indium alloy metals of zinc, tin, thallium, cadmium, copper, aluminum, lead, magnesium, bismuth, nickel, calcium, sodium, etc., to the indium is used. With this constitution, such a nonaqueous electrolyte secondary battery that is excellent in charging and discharging characteristics is securable.



This Page Blank (uspto)

DIALOG(R) File 351:DERWENT WPI
(c) 2000 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

007162852

WPI Acc No: 1987-159861/198723

Secondary battery using non-aq. electrolyte - has positive active
transition metal-oxide or -chalcogen cpds., negative electrode active
material NoAbstract DWg 0/3

Patent Assignee: SANYO ELECTRIC CO (SAOL)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 62093866	A	19870430	JP 85231673	A	19851017	198723 B

Priority Applications (No Type Date): JP 85231673 A 19851017

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 62093866	A		10		

Title Terms: SECONDARY; BATTERY; NON; AQUEOUS; ELECTROLYTIC; POSITIVE;
ACTIVE; TRANSITION; METAL; OXIDE; CHALCOGEN; COMPOUND; NEGATIVE;
ELECTRODE; ACTIVE; MATERIAL; NOABSTRACT

Derwent Class: L03; X16

International Patent Class (Additional): H01M-004/66

File Segment: CPI; EPI

Manual Codes (CPI/A-N): L03-E03

Manual Codes (EPI/S-X): X16-E01

This Page Blank (uspto)

⑬ Int.Cl.⁴

H 01 M 4/66

識別記号

庁内整理番号

A-6821-5H

⑭ 公開 昭和62年(1987)4月30日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全3頁)

⑮ 発明の名称 非水電解液二次電池

⑯ 特 願 昭60-231673

⑰ 出 願 昭60(1985)10月17日

⑱ 発 明 者 中 谷 紀 夫 守口市京阪本通2丁目18番地 三洋電機株式会社内

⑲ 出 願 人 三洋電機株式会社 守口市京阪本通2丁目18番地

⑳ 代 理 人 弁理士 西野 卓嗣 外1名

明 細 書

1. 発 明 の 名 称 非水電解液二次電池

2. 特許請求の範囲

① 遷移金属酸化物、遷移金属カルコゲン化合物、グラファイトなどのインターカレーション化合物を正極活物質とし、リチウムを負極活物質とし、リチウム塩を溶解させた非水溶液を電解液とした非水電解液二次電池において、負極基板材料としてインジウム或いはインジウム合金を用いたことを特徴とする非水電解液二次電池。

3. 発明の詳細な説明

(1) 産業上の利用分野

本発明は負極活物質としてリチウムを用いる非水電解液二次電池に係り、特に負極基板材料の改良に関するものである。

(2) 従来の技術

リチウム二次電池は高エネルギー密度電池として注目されている。

ところで、この種電池の負極として負極活物質であるリチウムを成型してそのまま使用すると充

電時においてリチウムは非常に密着性の悪い樹枝状結晶となって負極上に析出する。そのため析出したリチウムは負極から容易に脱落し充放電の繰返しで放電容量が著しく減少する。

この解決法として負極基板材料にアルミニウム、マグネシウムなどの金属を使用しリチウムをこれら金属上に合金として電析させる事で充電時におけるリチウムの樹枝状結晶の生成を防止し負極寿命を向上させる工夫がなされている。

しかしながら、負極基板材料にアルミニウムやマグネシウムを用いた場合にはリチウムと合金化した部分が脱落したり、負極基板材料自身が溶解したりするために十分な特性が得られていない。

(3) 発明が解決しようとする問題点

本発明は充放電サイクル特性に優れた非水電解液二次電池を得ることを目的とする。

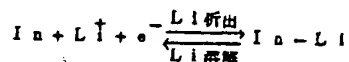
(4) 問題点を解決するための手段

本発明は遷移金属酸化物、遷移金属カルコゲン化合物、グラファイトなどのインターカレーション化合物を正極活物質とし、リチウムを負極活

物質とし、リチウムを溶解させた非水溶液を電解液とした非水電解液二次電池において、負極基盤材料としてインジウムまたはインジウムに亜鉛、スズ、トリウム、カドミウム、銅、アルミニウム、鉛、マグネシウム、ビスマス、ニッケル、カルシウム、ナトリウムなどの金属を添加したインジウム合金を用いることを特徴とする。

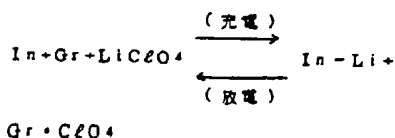
例 作 用

第1図はプロピレンカーボネートに過塩素酸リチウムを1モル/ℓ溶解した溶液中におけるインジウムのサイクルボルタモグラムであり、10 mV/秒の条件下でインジウム電位を単方向にシフトさせると0.60 V (VS Li⁺/Li) 以下でリチウム合金化反応が生じ、逆方向に電位をシフトさせるとリチウム溶解反応が生じているのがわかる。これを反応式で表わすと次のようになる。



のを用いて本発明電池(A1)を作成した。

この電池の反応は次の通りである。



比較例としてアルミニウムを負極基盤材料として用いた比較電池(B)及びリチウムを負極基盤材料(この場合溶媒自身が溶物質として作用する)として用いた比較電池(C)を作成した。第2図は電池(A1)(B)(C)の充放電サイクル特性図であって、サイクル条件は電池(A1)(B)の場合、充放電電流1 mA、充電終止電圧3.5 V、放電終止電圧1.5 Vとし、電池(C)の場合、充放電電流は同一、充電終止電圧4.0 V、放電終止電圧2.0 Vとした。尚、測定温度はいずれも22℃であった。そして下式に基づき利用効率を算出した。

$$\begin{aligned} & \text{xサイクル後の利用効率(\%)} \\ &= \frac{\text{xサイクル後の放電容量}}{\text{初期の放電容量}} \times 100 \end{aligned}$$

尚、インジウム合金はこれ自身では金属光沢を有しているがリチウムとの合金化で灰色に着色した。又、第1図に示すリチウム合金化反応は非可逆性で且可逆性に優れたものである。反応の可逆性については第1図に示す特性が100サイクル以上でもほとんど変化しなかったことから認められる。

更に、リチウム充電時のインジウム電位(In-Li合金電位)は0.55~0.65 V (VS Li⁺/Li)であったが、インジウムに亜鉛、アルミニウム、カドミウム、マグネシウム、カルシウムなどを添加すると0.10~0.30 V程度電位を下げられる。

(イ) 実 施 例

以下本発明の実施例につき詳述する。

実施例 1

グラファイト(Gr)の成型体を正極に、インジウム(In)金属板を負極基盤に附い、電解液としてプロピレンカーボネートに過塩素酸リチウム(LiClO₄)を1モル/ℓ溶解したものを

実施例 2

二酸化チタン92部、炭素粉末5部、フッ素樹脂3部を混合後、加圧成型し、ついで200℃で熱処理したものを正極とした。又、活物質であるリチウムを合金化処理したインジウム(In 80%, Li 20%)を負極とした。

上記せるリチウムの合金化処理としては次述の如きI)からIV)の何れの方法で実施可能であるが、本実施例ではIII)の方法を利用した。

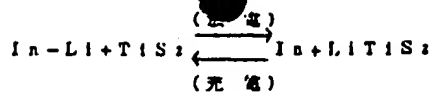
I) In金属をLi電解液中でカソード分極させる電気化学的方法。

II) In金属とLi金属とを接触させ、Li電解液中で保存する方法。

III) n-ブチルリチウムを溶解したn-ヘキサン溶液中にIn板を浸漬する方法。

IV) In金属とLi金属とを直接熱融解混合する方法。

そして電解液としては実施例1と同様のものを用いて本発明電池(A2)を作成した。この電池の反応は次の通りである。



比較例としてリチウム-アルミニウム合金(Li 20%、Al 80%)を負極とした比較電池(D)及びリチウム単体を負極とした比較電池(E)を作成した。

第3図は電池(A)(D)(E)の充放電サイクル特性図を示し、サイクル条件は電池(A)(D)の場合、充放電電流1mA、充電終止電圧3.5V、放電終止電圧0.5Vとし、電池(E)の場合、充放電電流は同一、充電終止電圧4.0V、放電終止電圧0.9Vとした。尚、利用効率の算出方法は実施例1の場合と同様である。

第2図及び第3図より本発明電池(A)(A')は比較電池(B)(C)(D)(E)に比して充放電サイクル特性が向上しているのがわかる。

(h) 発明の効果

上述した如く、負極活物質としてのリチウムと容易に合金化し、耐久性にも優れたインジウム

又はインジウム合金を負極活材料に用いることにより、負極寿命が向上し充放電サイクル特性に優れたリチウム二次電池を得ることができるものであり、その工業的価値は極めて大である。

4. 図面の簡単な説明

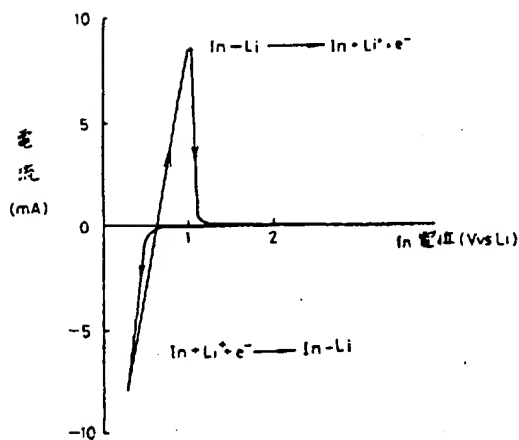
第1図は非水電解液中におけるインジウム金属のサイクルボルタモグラムを示し、第2図及び第3図は本発明電池と比較電池との充放電サイクル特性比較図を示す。

(A)(A')…本発明電池、(B)(C)(D)(E)…比較電池。

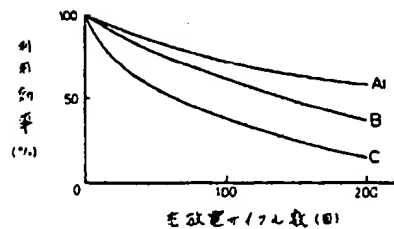
出願人 三洋電機株式会社

代理人 弁護士 佐野 静夫

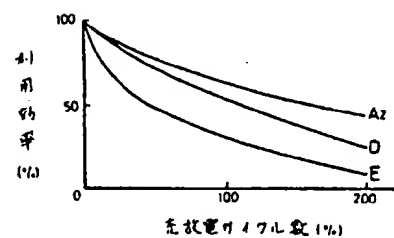
第1図



第2図



第3図



This Page Blank (uspto)